

AD

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-130891

(43)Date of publication of application : 19.05.1998

---

(51)Int.Cl. C25D 15/02

F02F 5/00

F16J 9/26

---

(21)Application number : 08-314296 (71)Applicant : TEIKOKU PISTON RING CO.  
LTD

(22)Date of filing : 11.11.1996 (72)Inventor : HARAYAMA AKIRA  
IMAI TOSHIKI

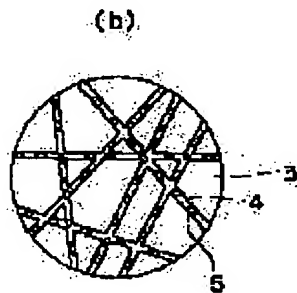
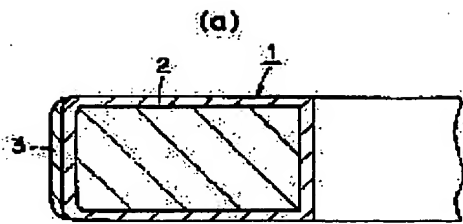
---

(30)Priority

Priority number : 08255488 Priority date : 05.09.1996 Priority country : JP

---

(54) COMPOSITE CR PLATING FILM, AND SLIDING MEMBER HAVING THE  
SAME



(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a composite Cr plating film in which hard grains are contained in the network cracks formed in a hard Cr plating film and which is excellent in wear resistance and seizure resistance and reduced in attacks on a mating material at sliding.

SOLUTION: A nitrided layer 2 is formed in the whole surface of a piston ring 1, and a composite Cr plating film 3 is formed on the nitrided layer 2, on the outside peripheral side. The composite Cr plating film 3 has network cracks 4 in its surface and inner part, and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> grains 5 are contained and fixed in the cracks 4. The average

grain size of the Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> grains 5 is 0.8-3μm, and the compounding ratio of the Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> grains is 3-15% by volume.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-130891

(43)公開日 平成10年(1998) 5月19日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 2 5 D 15/02

C 2 5 D 15/02

F

F 0 2 F 5/00

F 0 2 F 5/00

F

F 1 6 J 9/26

F 1 6 J 9/26

C

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平8-314296

(22)出願日 平成8年(1996)11月11日

(31)優先権主張番号 特願平8-255488

(32)優先日 平8(1996)9月5日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000215785

帝国ピストンリング株式会社

東京都中央区八重洲1丁目9番9号

(72)発明者 原山 章

東京都中央区八重洲一丁目9番9号 帝国

ピストンリング株式会社内

(72)発明者 今井 俊晶

東京都中央区八重洲一丁目9番9号 帝国

ピストンリング株式会社内

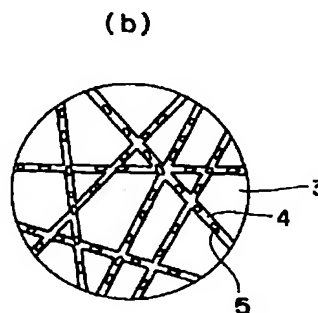
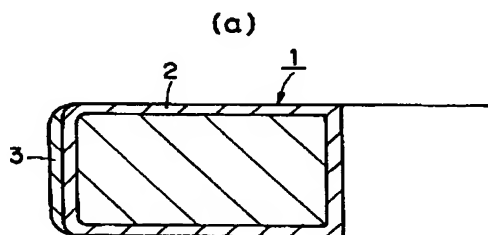
(74)代理人 弁理士 岡部 健一

(54)【発明の名称】 複合C rめっき皮膜およびこれを有する摺動部材

(57)【要約】

【課題】 硬質C rめっき皮膜に形成されている網目状のクラックに硬質粒子が含有されている複合C rめっき皮膜において、耐摩耗性・耐焼き付き性に優れ、しかも摺動相手材への攻撃性が小さい複合C rめっき皮膜を提供する。また、上記複合C rめっき皮膜を有する摺動部材を提供する。

【解決手段】 ピストンリング1の全表面に窒化層2を形成し、外周面の窒化層2上に複合C rめっき皮膜3を形成する。複合C rめっき皮膜3は、その表面および内部に網目状のクラック4を有しており、クラック4にS i<sub>3</sub> N<sub>4</sub> 粒子5が含有されて固定されている。S i<sub>3</sub> N<sub>4</sub> 粒子5の平均粒径は0.8~3μmであり、S i<sub>3</sub> N<sub>4</sub> 粒子5の複合比率は体積比率で3~15%である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 硬質Crめっき皮膜に形成されている網目状のクラックに硬質粒子が含有されている複合Crめっき皮膜において、

前記硬質粒子が $\text{Si}_3\text{N}_4$ 粒子であり、

前記硬質粒子の平均粒径が $0.8\sim 3\mu\text{m}$ であり、

前記硬質粒子の複合比率が体積比率で $3\sim 15\%$ であることを特徴とする複合Crめっき皮膜。

【請求項2】 請求項1記載の複合Crめっき皮膜が摺動面に形成されていることを特徴とする摺動部材。

【請求項3】 前記摺動部材がピストンリングであり、ピストンリングの摺動面である外周面に前記複合Crめっき皮膜が形成されていることを特徴とする請求項2記載の摺動部材。

【請求項4】 前記ピストンリングは上下面に窒化層が形成されていることを特徴とする請求項3記載の摺動部材。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、硬質Crめっき皮膜に形成されている網目状のクラックに硬質粒子が含有されている複合Crめっき皮膜、およびこの皮膜を被覆した内燃機関用ピストンリングや圧縮機用ペーン等の摺動部材に関する。

## 【0002】

- ・複合Crめっき皮膜厚さ： $10\sim 1000\mu\text{m}$
- ・網目状クラックの幅： $0.5\mu\text{m}$ 以上 中でも $1\mu\text{m}$ 以上
- ・硬質粒子の粒径： $0.5\sim 15\mu\text{m}$
- 実施例では、 $0.5\sim 5\mu\text{m}$
- ・硬質粒子： $\text{WC}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{BC}$ , ダイヤモンド

である。

【0006】そして上記複合Crめっき皮膜は、欧州において、低負荷のディーゼルエンジン用の一部のピストン

- ・皮膜厚さ： $100\sim 200\mu\text{m}$
- ・皮膜硬さ： $\text{HV}850\sim \text{HV}1000$
- ・硬質粒子： $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉碎粉
- ・硬質粒子の平均粒径： $4.5\mu\text{m}$
- ・硬質粒子の複合比率：体積比率で $5\%$

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】ところが、この複合Crめっき皮膜を被覆したピストンリングは、自身の耐摩耗性・耐焼き付き性が優れる特長があるが、相手材への攻撃性が大きく、シリンダボアの摩耗量が著しく増大する不都合がある。このため、高負荷のディーゼルエンジンやガソリンエンジンに上記複合Crめっき皮膜を形成したピストンリングを使用することができない。

【0008】この複合Crめっきの相手材攻撃性には、硬質粒子の種類や含有量が影響すると考えられるが、上記公報は、これらについては全く記載していない。そし

【従来の技術】硬質Crめっき皮膜中に硬質粒子を分散させて、Crめっき皮膜の耐摩耗性を改善しようとする試みがある。硬質Crめっき皮膜中に硬質粒子を分散させる方法は、これまでに以下のものが提案されている。

・硬質粒子を共析固着させる比較的低い電流密度と、Crめっきが通常で電着する電流密度と、を用いて繰り返し電解させるパルス電解法（特公昭59-028640号参照）。

・Crめっき浴に希土類元素またはその化合物を添加する方法（特開昭61-003895号参照）。

・3価のCrめっき浴に硬質粒子と自己潤滑性粒子を加える方法（特開昭62-120498号参照）。

【0003】しかし、これらの方法はいずれも実用化していず、我々の追試においても再現性に乏しかったり、複合比率が極端に低かったり、あるいはめっき速度が極めて低い等の問題があった。

【0004】以上の複合Crめっきは、硬質Crめっき皮膜中に一様に硬質粒子を分散させることを意図しているが、硬質Crめっき皮膜に形成された網目状のクラックを拡大形成し、その中に硬質粒子を含有させたものがある（特開昭62-56600号参照）。この方法による複合Crめっきは、再現性・複合比率の制御性・めっき速度等が満足しうるものである。

【0005】上記公報に開示されている事項は、

ンリングに実用化されている。この複合Crめっき皮膜の諸元は、次の通りである。

てこの複合Crめっきは、従来のNi系あるいはNi-C-P系の複合めっきと異なり、硬質粒子の分布状態やマトリックス金属が異なるので、従来の複合めっきの知識を利用して相手攻撃性を低減することができない。

【0009】本発明の目的は、硬質Crめっき皮膜に形成されている網目状のクラックに硬質粒子が含有されている複合Crめっき皮膜において、耐摩耗性・耐焼き付き性に優れ、しかも摺動相手材への攻撃性が小さい複合Crめっき皮膜を提供することにある。さらに本発明の目的は、上記複合Crめっき皮膜を有するピストンリング等の摺動部材を提供することにある。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、硬質Crめっき皮膜に形成されている網目状のクラックに硬質粒子が含有されている複合Crめっき皮膜において、前記硬質粒子が $\text{Si}_3\text{N}_4$ 粒子であり、前記硬質粒子の平均粒径が $0.8\sim 3\mu\text{m}$ であり、前記硬質粒子の複合比率が体積比率で $3\sim 15\%$ であることを特徴とする。

【0011】上記複合Crめっき皮膜は内燃機関用ピストンリングや圧縮機用ペーン等の摺動部材の摺動面に被覆される。

【0012】本発明の複合Crめっき皮膜は、所定の $\text{Si}_3\text{N}_4$ 粒子を分散させて含有しているCrめっき浴を用いて、複合Crめっき工程とエッチング工程とを繰り返すことによって形成できる。

【0013】複合Crめっき工程とエッチング工程で形成される網目状のクラックの密度は、めっき面と平行な線分(長さ1mm)と交わるクラックの本数で簡易的に表すことができ、0(クラックレス)～200本/mm(マイクロクラックめっき)の範囲にある。クラック密度が高いとめっき皮膜の強度低下を生じ、逆に低いと硬質粒子の複合比率を高くできなくなる。本発明のクラック密度の望ましい範囲は、40～90本/mmである。

【0014】クラックは断面が略V字状をなしており、その開口幅は硬質粒子の粒径よりも大きくなければならない。開口幅が小さいと硬質粒子の複合比率を上げることができず、逆に大きすぎると皮膜強度が低下する。一般的に開口幅の望ましい範囲は、 $4\sim 10\mu\text{m}$ の範囲である。

【0015】複合Crめっき皮膜は $\text{Si}_3\text{N}_4$ 粒子の先端面が1次摺動面をなし、Crめっき面は2次摺動面をなす。

【0016】複合Crめっき皮膜の摺動相手材への攻撃性は粒子の材質によって差異が生じると考えられる。同様の粒径・形状・複合比率を有している $\text{Al}_2\text{O}_3$ 複合Crめっきと $\text{Si}_3\text{N}_4$ 複合Crめっきとを比較して、後者の方が優れていることを確認した。

【0017】 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 粒子の複合比率が増加すると相手攻撃性が減少する。ちなみに、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子の場合は複合比率が増加すると相手攻撃性が高くなる。耐摩耗性・耐焼き付き性を良好にするために、硬質粒子の複合比率は高い方が望ましい。 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 粒子を体積比率で3%以上複合したCrめっき皮膜は、従来の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子を複合したCrめっき皮膜に比べて相手攻撃性が極めて小さい。

【0018】複合比率を増加させるにはクラックを大きくしななければならないが、これには一定の限界があるので、体積比率で15%を越えて複合することはできない。

【0019】また、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 粒子の粒径が大きいと相手攻撃性が高くなり、小さいと自身の摩耗が増加する。

硬質粒子の平均粒径(粉末粒度)の望ましい範囲は、 $0.8\sim 3\mu\text{m}$ である。

## 【0020】

【発明の実施の形態】図1は本発明の一実施形態を示し、ピストンリングの一部分を示す縦断面図である。ピストンリング1の全表面に窒化層2が形成され、外周面の窒化層2上に複合Crめっき皮膜3が形成されている。複合Crめっき皮膜3は、めっき面に垂直な方向から見て、その表面および内部に網目状のクラック4を有しており、クラック4に $\text{Si}_3\text{N}_4$ 粒子5が含有されて固定されている。 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 粒子5の平均粒径は $0.8\sim 3\mu\text{m}$ であり、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 粒子5の複合比率は体積比率で $3\sim 15\%$ である。

【0021】次に、上記ピストンリング1の複合Crめっき皮膜3のめっき処理について説明する。

【0022】ピストンリングの外周面に、(複合Crめっき)→(複合Crめっき工程→エッチング工程の繰り返し)を行う。

【0023】複合Crめっきのめっき浴組成、および複合Crめっき工程とエッチング工程の各条件の一例を下記に示す。なお、最初の複合Crめっきは、ストライクめっきで、通常3～10分であり、他の条件は下記に示す条件と同じである。

## 【0024】

## ①めっき浴組成

$\text{CrO}_3$	250g/l
$\text{H}_2\text{SO}_4$	1.0g/l
$\text{H}_2\text{SiF}_6$	5g/l
硬質粒子( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )	20g/l

硬質粒子の平均粒径は $1.2\mu\text{m}$ である。フッ化物を含有するめっき浴によると、(複合Crめっき工程→エッチング工程)のサイクルによるCrめっき層間の密着性が優れている。

## ②複合Crめっき

電流密度	60A/dm <sup>2</sup>
めっき浴温	55℃
めっき時間	10分

## ③エッチング

電流密度	50A/dm <sup>2</sup>
めっき浴温	55℃
エッチング時間	1分

【0025】上記の条件で、複合Crめっき工程→エッチング工程の1サイクルを行うと、図2(a)に示されているように、複合Crめっき層3Aがピストンリング1の外周面の窒化層2上に形成される。複合Crめっき層3Aは、表面に網目状に延びているクラック4が形成されており、このクラック4には $\text{Si}_3\text{N}_4$ 粒子5が固定されている。

【0026】更に、複合Crめっき工程→エッチング工程が繰り返して行われると、図2(b)に示されている

ように、最初の1サイクルの工程で形成された複合Crめっき層3Aの上に更に複合Crめっき層3Bが積層される。したがって、最初の複合Crめっき層3Aのクラック4内にある $Si_3N_4$ 粒子5は層内に閉じ込められて固定される。そして二層目の複合Crめっき層3Bは、表面に網目状に延びているクラック4を有しており、このクラック4に $Si_3N_4$ 粒子5が固定されている。

【0027】以下、複合Crめっき工程→エッチング工程が所定回数、繰り返して行われると、ピストンリング1の外周面の窒化層2上に所定厚さで複合Crめっき皮膜3が形成される。

【0028】上記の条件で、複合Crめっき工程→エッチング工程の1サイクルを行うと、 $10\mu m$ 程度のめっき厚さを得ることができるので、例えば複合Crめっき皮膜3の完成厚さ $100\mu m$ を得るためには、研磨代を加えて $120\mu m$ のめっき厚さが必要であるので、12サイクル繰り返す。

【0029】次に、往復動摩擦試験機を使用して摩耗試験を行った結果を説明する。

【0030】図3は、試験に使用した往復動摩擦試験機の概要を示す。ピン状の上試験片10は固定ブロック11により保持され、上方から油圧シリンダ12により下向きの荷重が加えられて、下試験片13に押接される。一方、平盤形状の下試験片13は可動ブロック14により保持され、クランク機構15により往復動させられる。16はロードセルである。

【0031】試験条件は以下の通りである。

荷重 :  $98N$   
 速度 :  $600\text{ cpm}$   
 ストローク :  $50\text{ mm}$   
 時間 : 1時間  
 潤滑油 : 軽油相当粘度の軸受油

【0032】(1) 摩耗試験1

硬質粒子の種類および含有量が、相手材摩耗に及ぼす影響を上記往復動摩擦試験機を使用して試験した。

【0033】①試験片

上試験片：シリンダライナ用鋳鉄材

下試験片：ピストンリング用鋼製の下試験片の表面に複合Crめっきを施した。

上記の試験片の上下関係によると、上試験片の摩耗が促進されるので、複合Crめっき皮膜による相手材の摩耗を評価するのに好都合である。

【0034】②複合Crめっき

前記本発明の一実施形態で説明したピストンリング1における複合Crめっき処理と同じ。ただし、めっき浴中の硬質粒子は表1の通りである。

【0035】

表1

種類	平均粒径 $\mu m$	形状
$Al_2O_3$	4.5	粉碎粉
$Al_2O_3$	1.0	粉碎粉
$Si_3N_4$	1.2	粉碎粉

【0036】③試験方法

上記往復動摩擦試験機を使用し、硬質粒子の複合比率（体積比率）を変えて、摩耗試験を行った。

【0037】④結果

硬質粒子の複合比率に対する上試験片（相手材）の摩耗量の結果を図4に示す。なお、試験は下試験片に通常の硬質Crめっき皮膜を被覆した場合についても行っており、図4の摩耗比は、下試験片に硬質Crめっき皮膜を被覆したときの試験片の摩耗量を1としている。図4に示されているように、 $Al_2O_3$ 粒子を含有した複合Crめっき皮膜は、含有量が増加すると、上試験片（相手材）摩耗量が急激に増加することがわかる。これに対して、 $Si_3N_4$ 粒子を含有した複合Crめっき皮膜は、含有量が増加すると、上試験片（相手材）摩耗量が減少しており、特に3%以上で、上試験片（相手材）摩耗量が $Al_2O_3$ 粒子を含有した複合Crめっき皮膜に比べて極めて少ないことがわかる。

【0038】(2) 摩耗試験2

$Si_3N_4$ 粒子の粒径が、相手材摩耗に及ぼす影響を上記往復動摩擦試験機を使用して試験した。

【0039】①試験片

上試験片、下試験片とも、上記(1) 摩耗試験1で説明したものと同一。

【0040】②複合Crめっき

前記本発明の一実施形態で説明したピストンリング1における複合Crめっき処理と同じ。ただし、めっき浴中の硬質粒子は表2の通りである。

【0041】

表2

種類	複合比率（ 体積比率） %	形状
$Si_3N_4$	8.0	粉碎粉

【0042】③試験方法

上記往復動摩擦試験機を使用し、 $Si_3N_4$ 粒子の平均粒径を変えて、摩耗試験を行った。

【0043】④結果

$Si_3N_4$ 粒子の平均粒径に対する上試験片（相手材）

の摩耗量の結果を図5に示す。なお、試験は下試験片に通常の硬質Crめっき皮膜を被覆した場合についても行っており、図5の摩耗比は、下試験片に硬質Crめっき皮膜を被覆したときの試験片の摩耗量を1としている。図5に示されているように、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  粒子を含有した複合Crめっき皮膜は、平均粒径が大きくなると、上試験片（相手材）摩耗量が増加しており、0.8～3  $\mu\text{m}$ の範囲で、上試験片（相手材）摩耗量が少ないことがわかる。

#### 【0044】(3) 摩耗試験3

硬質粒子の種類および粒径が、自身の摩耗に及ぼす影響を上記往復動摩擦試験機を使用して試験した。

#### 【0045】①試験片

上試験片：ピストンリング用鋼製の上試験片の表面に複合Crめっきを施した。

下試験片：シリンダライナ用鋳鉄材

#### 【0046】②複合Crめっき

前記本発明の一実施形態で説明したピストンリング1における複合Crめっき処理と同じ。ただし、めっき浴中の硬質粒子は表3の通りである。

#### 【0047】

表3

種類	平均粒径 $\mu\text{m}$	複合比率（ 体積比率） %	形状
$\text{Al}_2\text{O}_3$	4.5	4.0	粉碎粉
$\text{Al}_2\text{O}_3$	1.0	10.0	粉碎粉
$\text{Si}_3\text{N}_4$	0.4	6.0	粉碎粉
$\text{Si}_3\text{N}_4$	0.8	9.0	粉碎粉
$\text{Si}_3\text{N}_4$	1.2	8.0	粉碎粉
$\text{Si}_3\text{N}_4$	3.0	6.0	粉碎粉
$\text{Si}_3\text{N}_4$	4.0	4.5	粉碎粉

#### 【0048】③試験方法

上記往復動摩擦試験機を使用し、摩耗試験を行った。

#### 【0049】④結果

上試験片の摩耗量の結果を図6に示す。なお、試験は上試験片に通常の硬質Crめっき皮膜を被覆した場合についても行っており、図6の摩耗比は、上試験片に硬質Crめっき皮膜を被覆したときの試験片の摩耗量を1としている。図6に示されているように、上試験片の摩

量すなわち自身の摩耗量は、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  粒子を含有した複合Crめっき皮膜が平均粒径0.8  $\mu\text{m}$ 以上で $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子を含有した複合Crめっき皮膜と略同等の摩耗量を示しており、硬質Crめっき皮膜に比べて耐摩耗性が格段に優れていることがわかる。そして $\text{Si}_3\text{N}_4$  粒子を含有した複合Crめっき皮膜は、平均粒径が0.4  $\mu\text{m}$ になると摩耗量が若干多くなっていることがわかる。

#### 【0050】

【発明の効果】以上説明したように本発明の複合Crめっき皮膜は、耐摩耗性・耐焼き付き性に優れ、しかも摺動相手材への攻撃性が小さいという効果を有している。したがって、この複合Crめっき皮膜を高負荷のディーゼルエンジンやガソリンエンジンのピストンリングあるいは圧縮機のペーン等の摺動部材に適用すれば、優れた摺動特性を備えた摺動部材を提供できる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施形態を示しており、(a)はピストンリングの一部分を示す縦断面図、(b)はピストンリングにおける複合Crめっき皮膜の一部をめっき面と垂直な方向から見た拡大図である。

【図2】上記ピストンリングにおける複合Crめっき皮膜の製造工程を説明する斜視図であり、(a)は複合Crめっき工程→エッチング工程の1サイクル後を示し、(b)は同工程の2サイクル後を示す。

【図3】往復動摩擦試験機の説明図である。

【図4】摩耗試験1の試験結果を示すグラフである。

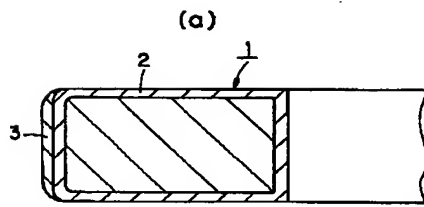
【図5】摩耗試験2の試験結果を示すグラフである。

【図6】摩耗試験3の試験結果を示すグラフである。

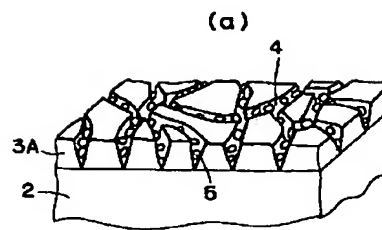
#### 【符号の説明】

- 1 ピストンリング
- 2 窒化層
- 3 複合Crめっき皮膜
- 4 クラック
- 5  $\text{Si}_3\text{N}_4$  粒子
- 10 上試験片
- 11 固定ブロック
- 12 油圧シリンダ
- 13 下試験片
- 14 可動ブロック
- 15 クランク機構
- 16 ロードセル

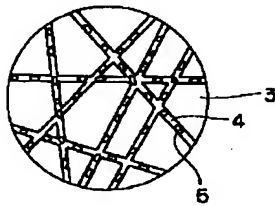
【図1】



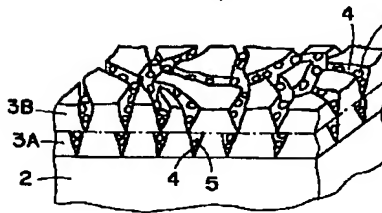
【図2】



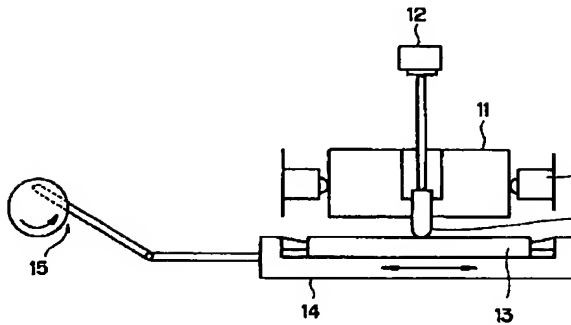
(b)



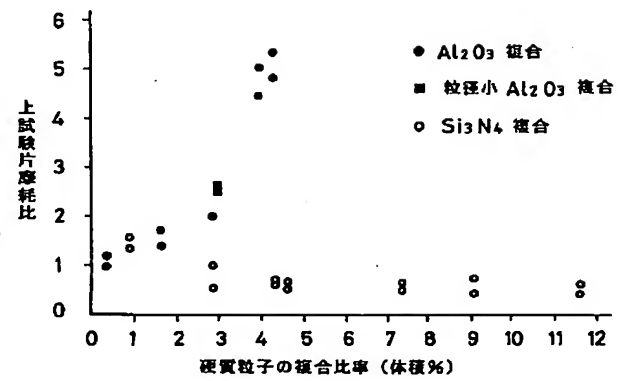
(a)



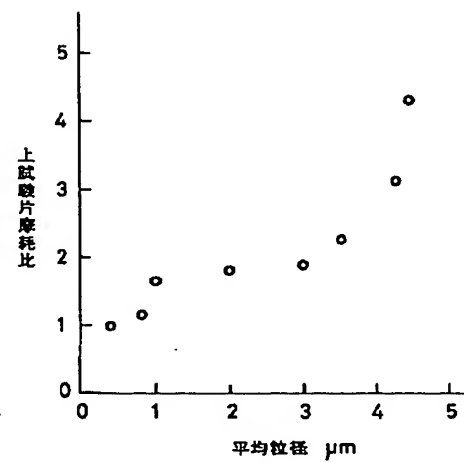
【図3】



【図4】



【図5】





【図6】

